Beitrag zur Kenntnis

des

Bitterstoffs

von

Citrullus Colocynthis.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde einer hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich - Alexanders - Universität Erlangen

vorgelegt von

Rudolf Speidel

aus Neuenstadt a. K. (Württemberg).

Stuttgart.

Druck von A. Bonz' Erben.

1893.

Beitrag zur Kenntnis

des

Bitterstoffs

von

Citrullus Colocynthis.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde einer hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich - Alexanders - Universität Erlangen

vorgelegt von

Rudolf Speidel

aus Neuenstadt a. K. (Württemberg).

Stuttgart.

Druck von A. Bonz' Erben.

Dem Andenken

seines verstorbenen Vaters

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535711_0044

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium für angewandte Chemie zu Erlangen ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem verehrten Lehrer Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger für die mir gewährte Anregung und Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Die Früchte von Citrullus Colocynthis Schrad. (Cucumis Colocynthis L.), einer besonders in Afrika, Südwestasien, Ostindien einheimischen, im südlichen Mittelmeergebiet (Südspanien, Cypern) vielfach kultivierten, zur Familie der Cucurbitaceae gehörigen Pflanze zeichnet sich durch ihren starken Gehalt an Bitterstoff aus, welcher wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchungen war.

Die in den Handel kommende Drogue ist eine kugelige Beere von der Grösse einer Apfelsine und besitzt einen Durchmesser von 5 bis 10 cm. Sie ist meist von der Fruchtschaale befreit, die in getrocknetem Zustand hellgelbes, glatt-pergamentartiges Aussehen besitzt und spröde bricht. Das Fruchtfleisch zeigt ein weisses bis gelblich-weisses, schwammiges und trockenes Gewebe. Der Fruchtknoten ist entsprechend der Dreizahl der Carpelle dreifächerig. Die sehr zahlreichen, aus anatropen Ovulis hervorgegangenen Samen sind verkehrt eiförmig, abgeplattet, weiss, 6 bis 7 mm lang, 2 mm dick und durch den 2 mm langen Funiculus mit der Placenta verbunden. Sie werden von dem schwammigen, parenchymatischen Gewebe eingeschlossen und betragen mehr als die Hälfte des Gewichts der trockenen, geschälten Drogue.

Die Coloquinten schmecken ausserordentlich und

anhaltend bitter, besitzen indes keinen Geruch. Ihre Einführung in die Medizin verdanken sie dem Gehalt an Bitterstoff. Letzterem kommen stark abführend wirkende, toxische Eigenschaften zu, weshalb schon verhältnismässig geringe Gaben genügen, um nach dieser Richtung hin Erfolge zu erzielen. Da die Samen infolge ihres geringen Gehalts an Bitterstoff wenig wirksam sind, werden sie vor dem Gebrauche entfernt und nur das schwammige, trockene Fruchtfleisch in Verwendung gezogen.

Vom chemischen Standpunkt aus sind wiederholt Versuche gemacht worden, die Jsolierung und Charakterisierung des in den Coloquinten enthaltenen Bitterstoffs durchzuführen, jedoch ohne dass diese von Erfolg begleitet gewesen sind. Die darüber existierenden Angaben gehen meist so weit auseinander, dass kein bestimmter Schluss auf die chemische Zusammensetzung dieses Körpers gezogen werden kann.[1])

Meissner[2]) war der erste, welcher sich mit einer genauen Untersuchung der Coloquinten beschäftigte, doch gelang es ihm nicht, die den Coloquinten eigentümlichen Bestandteile, hauptsächlich das Colocynthin, den Hauptträger des Bitterstoffs, rein darzustellen.

An diese Arbeit schlossen sich die weiteren Untersuchungen von Braconnot, Vauquelin, Lebourdais, Herberger, Basticks, Hübschmann und Walz an. In neuerer Zeit war es G. Henkel, welcher sich mit diesen Fragen eingehender beschäftigte.

Die Resultate dieser Untersuchungen sind kurz folgende:

---

[1]) Litteratur: Archiv f. Pharm. XXI. 200 (nach Henkel), Husemann-Hilger II. 1348, Husemann-Hilger I. 15 u. ff. (über Bitterstoffe und Farbstoffe).

[2]) N. J. Pharm. 1818. 22.

Braconnot[1]) zog das von den Kernen befreite Fruchtfleisch mit Wasser aus, behandelte das auf diesem Wege erhaltene Extrakt mit starkem Alkohol, verdampfte die alkoholische Lösung zur Trockene, wusch abermals mit Wasser aus und nannte das Zurückbleibende: Colocynthin.

Vauquelin[2]) stellte sich ebenfalls ein wässriges Extrakt dar und wollte das Colocynthin als auf dem Extrakte ausgeschiedene ölartige Tropfen erhalten haben.

Lebourdais[3]) ging auf einem anderen Wege vor. Er behandelte den wässrigen Auszug mit Bleiessig, fällte dadurch alle organischen Stoffe mit Ausnahme des Colocynthins, dampfte die Lösung ein, nahm den Rückstand mit Alkohol auf und digerierte diese alkoholische Lösung mit Tierkohle. Dann wäscht er die Tierkohle so lange mit Wasser aus, bis aller Bitterstoff in Lösung gegangen ist und lässt verdunsten. — Wenn auch angenommen werden darf, dass diese Art und Weise der Darstellung gegenüber den früheren Resultaten weit bessere Ergebnisse erzielte, so ist doch ausgeschlossen, dass das so gewonnene Produkt frei von allen organischen und anorganischen Nebenstoffen war.

Herberger[4]) schlägt das Verfahren Lebourdais ein, behandelt aber die mit Bleiessig versetzte Lösung zur Entfernung des Bleis mit Schwefelsäure, verdampft zur Syrupdicke und versetzt mit Ammoniak. Die entstehenden Flocken löst er in Alkohol, behandelt die

[1]) J. Chim. Phys. 1819-
[2]) N. J. Pharm. 1818.
[3]) J. Chim. Phys. **24**. 3-
[4]) Repert. Pharm. **35**. 368.

Lösung zur Entfärbung mit Tierkohle und dunstet zur Trockene ein. Da indes Ammoniak das Colocynthin schon in der Kälte mit Leichtigkeit löst, wobei eine starke Braunfärbung eintritt, die jedenfalls auf eine Zersetzung des Körpers schliessen lässt, so hat Herberger es sicherlich nicht mit dem reinen Bitterstoff zu thun gehabt.

Basticks[1]) bewegt sich bei seinen Untersuchungen in gleicher Richtung wie Herberger. Er fällt den wässrigen Auszug, nachdem er ihn bis zum Kochen erhitzt hat, mit Bleiessig, entfernt das Blei aus dem Filtrat mit Schwefelsäure und verdampft zur Trockene. Nähere Angaben über die chemischen Eigenschaften dieses Präparats fehlen vollkommen.

Hübschmann[2]) extrahierte das von den Samen befreite Fruchtfleisch zuerst mit Alkohol in der Wärme, destillierte denselben ab nach Zusatz von etwas Wasser und erhielt so einen Rückstand, der sich aus einer harzartigen Masse und einer darüberstehenden Flüssigkeit zusammensetzte. Letztere wurde vom Harz getrennt, filtriert und mit kohlensaurem Kali versetzt, der entstandene Niederschlag darauf von der Flüssigkeit abgeschieden, getrocknet und in starkem Alkohol gelöst. Diese konzentrierte alkoholische Lösung mischte er mit dem achtfachen Volumen Äther und liess einige Zeit stehen. Die vom entstandenen Bodensatze abfiltrierte Lösung wurde mit Knochenkohle geschüttelt, filtriert und zur Trockene verdunstet. — Dass diese Art des Verfahrens ebenso unrationell, wie in ihrem Resultat fragwürdig erscheint, wird die vorliegende Arbeit unzweifelhaft beweisen.

— — —

[1]) Pharm. Journ. Trans. **10**. 239.

[2]) Schweiz. Wochschr. Pharm. 1858. 216.

Walz[1]), der sich neben der Gewinnung des Bitterstoffs auch mit dessen chemischer Konstitution eingehender beschäftigt hat, will diesen Körper in krystallisierter Form erhalten haben.

Er zog die Coloquinten in der Kälte verschiedene Mal mit Alkohol von 0,840 spec. G. aus, destillierte denselben ab und verdampfte zur Trockene. Den Rückstand behandelte er mit Wasser, fällte die wässrige Lösung zuerst mit Bleizucker und nach Abscheidung des entstandenen Niederschlags mit Bleiessig. Nachdem er durch Zusatz von Schwefelsäure das Blei entfernt, versetzte er das Filtrat mit wässriger Gerbsäurelösung. Den dadurch eingetretenen Niederschlag erwärmte Walz mit der (überstehenden) Flüssigkeit wobei sich derselbe zu einer harzigen Masse zusammenballte. Letztere behandelte er so lange mit Wasser, als darin sich noch etwas löste, dann erst nahm er sie mit Alkohol auf. Um aus dieser alkoholischen Lösung den Gerbstoff abzuscheiden, versetzte er dann mit Bleiessig bis keine Reaktion mehr eintrat, entfernte aus dem Filtrate das vorhandene Blei und digerierte einige Zeit mit Tierkohle. Nach der Filtration verdunstete er zur Trockene und behandelte den Rückstand so lange mit Äther, bis nichts mehr gelöst wurde. Wird dieser in Alkohol gelöst, so soll sich das Colocynthin bei sehr langsamem Verdunsten in weissgelben Büscheln krystallisiert erhalten lassen.

Die Elementaranalyse ergab ihm:

C = 59,73
H = 8,64
O = 32,64

wofür er die Formel C 56 H 42 O 23 aufstellte.

---

[1]) N. Jahrb. Pharm. **9**. 16 u. 225, **16**. 10.

Mit Säuren behandelt erhielt er aus diesem Colocynthin neben Zucker einen in Äther löslichen Körper, — das Colocyntheïn, dessen Zusammensetzung er mit C_{44} H_{32} O_{18} formulierte.

Ich behalte mir vor, später darauf zurückzukommen, in wie weit diese Angaben von Walz zutreffen.

Henkel[1]) extrahierte die von den Samen befreiten Coloquinten mit rektifiziertem Weingeist, der mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt war. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser erschöpft und filtriert.

Das Filtrat versetzte er sodann mit konzentrierter wässriger Gerbsäurelösung, fügte, um den dabei reichlich entstandenen weissen Niederschlag rascher zum Absetzen zu veranlassen, Bimsteinpulver hinzu, filtrierte ab und dampfte mit frisch gefälltem Bleicarbonat auf dem Wasserbad zur Trockene ein. Wird dieser Rückstand mit kochendem absoluten Alkohol behandelt, so soll das Colocynthin dabei sofort in Lösung gehen und nach dem Verdunsten und Trocknen über Schwefelsäure eine spröde, colophoniumähnliche Masse darstellen, die sich in 20 Teilen kalten und 16 Teilen heissen Wassers löst, auf Lakmus ohne Reaktion bleibt und dem Zutritt der Luft ausgesetzt keine Veränderung zeigt. Was die Spaltung des Colocynthins beim Kochen mit Schwefelsäure oder Salzsäure betrifft, so scheint Henkel zu keinem befriedigenden Resultat gekommen zu sein, wenigstens bestreitet er in dieser Richtung die Angaben von Walz. Es liegt indes nahe, dass die Anwendung konzentrierter Säuren zersetzend auf den von ihm isolierten Körper einwirken musste.

[1]) Arch. Pharm. (3) **21**, 201.

Allen diesen Ausführungen liegt sowohl was Darstellungsweise, als chemische Charakterisierung des Bitterstoffs betrifft, so wenig Übereinstimmung zu Grunde, dass eine weitere Behandlung dieser Fragen berechtigt erscheint.

Auf Veranlassung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Hofrat Professor Dr. Hilger, habe ich deshalb eine neue chemische Untersuchung der Coloquinten begonnen, deren Resultate in dem Folgenden niedergelegt sind. —

Nachdem in kleineren Versuchen durch systematische Auszüge festgestellt war, dass die fettartigen und farbstoffführenden Körper (Chlorophyll) zumeist durch Petroleumäther und Ätherextraktionen aufgenommen werden können und der den Bitterstoff zusammensetzende Körper sich in Alkohol leicht und vollkommen löst, — nachdem ferner über das Verhalten desselben gegen andere Lösungsmittel eine allgemeine Orientierung gewonnen war, nahm man die Bearbeitung eines grösseren Quantums vor.

5 Kilo von Fruchtschaale und Samen sorgfältig befreiter Coloquinten wurden zunächst im Rückflusskühler so lange mit einer genügenden Menge Äther Petrolei extrahiert, bis nichts mehr in Lösung ging. Nachdem dies erreicht und die Extraktionsmasse in entsprechender Weise von dem noch anhaftenden Petroleumäther befreit war, wurde in gleicher Weise mit Alkohol ausgezogen. Schliesslich behandelte man den gesamten Rückstand noch mit Wasser in der Wärme.

Um das Verhalten der Drogue gegen reinen Äther kennen zu lernen, wurde eine kleinere Quantität — 500,0 — mit diesem Extraktionsmittel behandelt. Sämtliche Auszüge dampfte man bis zur schwachen Extraktdicke ein.

I. Petroleumätherauszug.

Sowohl die geringe Ausbeute, als auch das physikalische Aussehen des Petroleumätherauszugs liessen darauf schliessen, dass Gehalt und Zusammensetzung der Fettkörper eigentümliche Verhältnisse aufweisen.

Man behandelte zunächst einen Teil des Auszugs mehrere Stunden hindurch mit einer entsprechenden Menge 5% iger Natronlauge auf dem Dampfbade. Die anfangs dunkelgrüne Masse von pflasterähnlicher, krümmelicher Konsistenz nahm während dieser Verseifungsarbeit eine tiefbraune Färbung an. Nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure im Überschuss versetzt, schied sich ein grünflockiger Niederschlag aus, der sich teilweise als zähe, wachsartige Masse zu Boden setzte, teilweise auch in der überstehenden Flüssigkeit suspendiert blieb. Man sammelte zunächst den Niederschlag auf einem Filter und wusch mit kaltem Wasser aus. Das gelbrote Filtrat wurde nahezu zur Trockene verdampft und der noch feuchte Rückstand auf einen Gehalt an Glycerin geprüft, um die Anwesenheit von Fettsäuren überhaupt festzustellen. Zu diesem Zweck schüttelte man denselben wiederholt mit einer Äther-Alkohol-Mischung (1 : 3) aus, filtrierte, konzentrierte vorsichtig und führte die Akroleïnreaktion aus, welche besonders bei Gegenwart wasser-

entziehender Mittel in charakteristischer Weise eintrat. Weitere Reaktionen, wie diejenige mit Borax und blauer Lakmustinktur, sowie mit Platinchlorid in alkalischer Lösung gaben namentlich in grösserer Verdünnung keine scharfen Resultate mehr, woraus geschlossen werden musste, dass Glycerin und dementsprechend auch Fettsäuren nur in geringer Menge vorhanden sein können.

Der nach der Verseifung durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Überschuss erhaltene Niederschlag wurde behufs weiterer Reinigung nochmals verseift und mit Säure niedergeschlagen, ohne dass indes auf diesem Wege viel erreicht wurde.

Nachdem zum dritten Male verseift worden, behandelte man die Lösung mit Tierkohle. Dadurch erzielte man allerdings ein ziemlich farbloses Filtrat, welches aber, selbst nach wiederholtem Auswaschen mit kochendem Wasser und Konzentrieren der Auszüge, kaum mehr eine Fällung zeigte, da allem nach die gesamte Seifenmenge an Kohle gebunden war. Erst nach Auskochen der letzteren mit heissem Alkohol traten im Filtrat, nach Ansäuern mit Schwefelsäure Ausscheidungen ein, die sich indes in der Flüssigkeit teilweise wieder zu lösen schienen. Auch nach längerem Stehen konnte kein Niederschlag erzielt werden, mit dem man eingehender hätte operieren können.

Da nach dem Vorausgegangenen die Gegenwart von Fettsäureestern fraglich erschien, wendete ich bei einem zweiten in Angriff genommenen Teil des Petroleumätherauszugs meine Aufmerksamkeit zunächst der Existenz von Cholesterinestern zu, die ja bekanntlich häufig Begleiter der Fettsäureester sind. — Zu diesem Zweck verseifte man wie bisher mit (5%) Natronlauge, nahm in Alkohol auf, versetzte mit Tier-

kohle und kochte diese wiederholt mit Alkohol aus. Die Behandlung mit Tierkohle ergab keine farblose Flüssigkeit; dieselbe behielt vielmehr eine grün-braune Nüance. Diese alkoholische Lösung wurde nun einer fraktionierten Krystallisation unterworfen, um eine Ausscheidung etwa vorhandener Cholesterinester (und fester Alkohole überhaupt) zu erzielen und im Rest die Fettsäuren zu erhalten. Auch bei starker Konzentration traten nach dem Erkalten keine Ausscheidungen ein.

Reaktionen auf Cholesterin, welche mit dem Rückstand vorgenommen wurden, ergaben keine positiven Resultate. Mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und dann mit Chloroform gemischt, zeigte sich allerdings jene Rotfärbung, doch traten auf Zusatz von konzentrierter Salpetersäure keine Farbenreaktionen ein. Letztere blieben auch bei der Prüfung mit konzentrierter Salzsäure und Eisenchloridlösung aus. — Damit dürfte ein Gehalt an Cholesterin mit Sicherheit als ausgeschlossen zu betrachten sein. — Der von der Untersuchung auf Cholesterin verbleibende Rückstand wurde in oben angegebener Weise abermals auf Fettsäuren behandelt, ohne dass jedoch günstigere Resultate erzielt worden wären, als bei der ersten Verseifungsarbeit.

Erst ein dritter Versuch war von Erfolg begleitet. Den noch zur weiteren Untersuchung auf Fettsäuren verbliebenen Rückstand des Petroleumätherauszugs vereinigte man mit dem reinen Ätherauszug, welcher, wie weiter unten beschrieben werden wird, nach dem Ausschütteln mit heissem Wasser eine dunkelgrüne Masse von ganz analoger Konsistenz und gleichem Aussehen zeigte, wie derjenige mit Petroleumäther. Ausserdem zog man noch jene, bei der Abscheidung des Bitter-

stoffs aus seiner konzentrierten alkoholischen Lösung mittelst eines vielfachen Volumens Äther von letzterem aufgenommenen Stoffe in Bearbeitung, da sie sich in ihrem Verhalten an die beiden ersteren Auszüge anschlossen.

Entgegen den früheren Versuchen wurde mit diesen drei vereinigten Auszügen in anderer Weise operiert als bisher. Nach Verseifung mit (5 %) Natronlauge und Zerlegen mit verdünnter Schwefelsäure leitete man durch diese Flüssigkeit einen kräftigen Strom Wasserdampf. — Das milchigtrübe, stark sauer reagierende Destillat wurde sodann mit kohlensaurem Natron genau neutralisiert. Da auch nach der Neutralisation noch einige kleine Öltröpfchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit sichtbar waren, so wurde zunächst mit Äther ausgeschüttelt. Dieser ätherische Auszug hinterliess bei vorsichtigem Verdunsten ein fettes, eigentümlich riechendes Öl, das in Alkohol gelöst, weder auf Fuchsinschwefligesäure, noch Fehlingsche Lösung, noch Silbernitrat reduzierend einwirkte, somit keinen Keton- oder Aldehydcharakter besass. Leider liess die geringe Ausbeute keine eingehendere Untersuchungen zu.

Den wässrigen, mit kohlensaurem Natron neutralisierten Teil des Destillats dampfte man möglichst ein, behandelte den Rückstand behufs Nachweis von Glycerin mit einer Äther-Alkoholmischung und prüfte des Weiteren auf die etwa vorhandenen niederen Glieder der Fettsäurereihe.

Glycerin und reichlich Essigsäure konnte mit den bekannten Reaktionen nachgewiesen werden, dagegen fehlte Ameisensäure vollständig. Zur weiteren Feststellung von flüchtigen Fettsäuren höheren Kohlenstoffgehalts machte man mit einem Teil der durch

Behandlung mit Kohle vollkommen rein erhaltenen fettsauren Alkalien zunächst einige Orientierungsproben. Beim Zersetzen und Erhitzen mit Schwefelsäure liess sich anfangs deutlich der Geruch nach Buttersäure erkennen.

Den übrigen Teil der fettsauren Salze unterwarf man in einem Fraktionskölbchen durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 4) der Destillation. Das Destillat wurde in 75% Alkohol aufgefangen und mit frisch gefälltem Baryumkarbonat neutralisiert. Nachdem die Barytsalze bei 70° konzentriert und zur Trockene verdampft waren, zog man zwei- bis dreimal mit einem grösseren Volumen kochenden Wassers aus, filtrierte und dampfte nun allmählich ein, von Zeit zu Zeit darauf achtend, ob beim Konzentrieren der Lösung Ausscheidungen eintreten. Erst bei stärkerer Konzentration war dies der Fall. Die beiden ersten, unbedeutenden Fällungen wurden durch Filtration gesammelt und in mässiger Wärme getrocknet. Je eine kleine Probe mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt lieferte den bekannten Buttersäuregeruch. In Äther aufgenommen, hinterliessen die beiden, der geringen Menge wegen vereinigten Fällungen, nach ihrer Zersetzung mit Schwefelsäure, ölige Tröpfchen, welche einen Erstarrungspunkt von 16° aufwiesen. Ausser Essigsäure und Buttersäure noch andere flüchtige Fettsäuren nachzuweisen, gelang nicht.

Die mittelst Wasserdämpfen nicht flüchtigen Anteile wurden zunächst durch Eindampfen soweit wie möglich konzentriert, in 80% Alkohol aufgenommen und durch Tierkohle gereinigt. Nur durch wiederholtes Auskochen der letzteren mit Alkohol wurden bemerkenswerte Verluste vermieden. Das Filtrat zeigte eine klare, rotbraune Färbung. Mit Baryumacetat

in (80%) alkoholischer Lösung versetzt, trat nunmehr eine, wenn auch verhältnismässig geringe Fällung ein, die auf dem Filter gesammelt nach dem Auswaschen und Trocknen eine graue, pulverige Masse darstellte. Zum Zwecke weiterer Reinigung und Charakterisierung des vorliegenden Fettkörpers wurde mit verdampfter Schwefelsäure zersetzt, die freigewordene Fettsäure in Äther aufgenommen und durch Verdunstung des letzteren ein gelb-grünes Fett erhalten. Wiederholtes Verseifen, Zersetzen und Ausschütteln mit Äther lieferte schliesslich einen reinen Körper von ziemlich fester Konsistenz und gelblichweissem Aussehen, das indes beim Schmelzen wieder einen Stich ins Grünliche annahm. Der Schmelzpunkt ergab genau 30° und wird dem der Physetölsäure entsprechen. Es liegt indes nahe, dass hier ein Gemenge von Ölsäure mit einer verwandten Fettsäure — wahrscheinlich Stearinsäure — vorliegt, die ja in bestimmter prozentuarischer Zusammensetzung (1 : 3) gleichen Schmelzpunkt liefern. Dass zum weitaus grösseren Teil Ölsäure vorliegt, ergiebt sich aus der leichten und ziemlich vollständigen Löslichkeit des Bleisalzes der Fettsäure in Äther. — Leider musste in Anbetracht der geringen Ausbeute auf eine eingehende Untersuchung, wie fraktionierte Barytsalzfüllung u. s. w. verzichtet werden. Nach den bisherigen Resultaten darf man wohl mit Sicherheit den Schluss ziehen, dass das Fruchtfleisch der Coloquinten nur unbedeutende Mengen von Fetten in eigentlichem Sinn enthält, ja es ist nicht ausgeschlossen, dass man es in diesem Fall überhaupt nur mit Verunreinigungen des Fruchtfleisches durch Samen zu thun hatte, die ja bekanntlich stets einen bedeutenden Gehalt an Fett aufweisen.

Bemerkt sei hier noch, dass nach Ausfällung der

Ölsäuregruppe aus dem mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Teil, nach dem Eindampfen desselben ein rotbraunes bitteres Harz zurückblieb, welches die rotbraune Farbe der alkoholischen Lösung bedingte und jedenfalls in den wasserhaltigen Ätherauszug des alkoholischen Extrakts übergegangen war. Auf weitere aus dem alkoholischen Auszug isolierte Planzensäuren komme ich weiter unten zu sprechen.

II. Ätherauszug.

Früheren Angaben entsprechend soll Äther nicht im stande sein, das den Bitterstoff führende Harz zu lösen. Um so auffallender war die Wahrnehmung, dass diesem Auszug ein anhaltend bitterer Geschmack zukam. In Berücksichtigung dieser Thatsache, welche nur darauf zurückgeführt werden konnte, dass der bei der Extraktionsarbeit verwandte Äther allmählich wasserhaltig wurde und dadurch lösend auf diesen Körper einwirkte, wurde in der Weise vorgegangen, dass man den gesamten Ätherauszug gleichzeitig mit Wasser und Äther behandelte. Um das Durchschütteln der ziemlich krümmelichen und festen Masse zu erleichtern, extrahierte man mit Wasser zunächst in der Wärme. Nach dem Erkalten d. h. bevor die in der Flüssigkeit suspendierten Teile sich wieder zu jener zähen, pflasterartigen Konsistenz zusammenballten, zog man mit Äther aus. Diese Behandlungsweise wurde so lange fortgesetzt, bis weder vom einen noch vom anderen Lösungsmittel mehr etwas aufgenommen wurde. Zurück blieb eine schmierige, zähe, braune Masse, die sich in Alkohol leicht löste und nach dem Filtrieren und Behandeln mit Kohle einen braunen splittrig springenden, harzigen, nicht bitter schmeckenden Körper hinterliess. — Die verschiedenen Auszüge

wurden für sich vereinigt, filtriert und konzentriert. Der Rückstand der ätherischen Auszüge zeigte in seinem physikalischen Aussehen keinen Unterschied von demjenigen des Petroleumäthers, auch stimmten die Resultate in seinem chemischen Verhalten vollkommen mit jenen überein. Aus diesem Grunde vereinigte man, wie oben erwähnt, beide und führte die chemische Untersuchung gemeinsam aus.

Die wässrigen Auszüge hinterlassen nach dem Abdampfen einen gelben, durchsichtigen, glasig springenden, harzartigen Körper von bitterem Geschmack. In Alkohol, Aceton, Essigäther, Acetessigester und ätzenden Alkalien ist derselbe leicht, in reinem Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin nur wenig oder gar nicht löslich. Dieser Körper zeigte vollkommen die Eigenschaften der aus dem alkoholischen Extrakt hergestellten bitteren Substanz.

III. Alkoholischer Auszug.

Bevor an eine rationelle Isolierung des den Bitterstoff zusammensetzenden Körpers gedacht werden konnte, war es nötig, das Verhalten desselben einerseits gegen Lösungsmittel, andererseits gegen Fällungsmittel kennen zu lernen.

Was den ersteren Punkt betrifft, so werden im Wesentlichen die Angaben früherer Arbeiten bestätigt. Bei der leichten Zersetzlichkeit dieses Körpers, wie der Bitterstoffe überhaupt, konnten selbstverständlich nur Lösungsmittel neutralen Charakters in Betracht kommen und unter diesen eigneten sich bei der bekannten Unlöslichkeit in Äther etc. am besten Alkohol und Wasser.

Auch bei der Wahl der Fällungsmittel konnte es sich nur um solche handeln, bei denen eine Einwirkung auf die Zusammensetzung des Körpers ausgeschlossen war, also um Kohle, Bleisalze, neutrale Verbindungen der Erdalkalien u. s. w.

Rationell vorgenommene Fällungsversuche ergaben aus alkoholischer und wässriger Lösung folgende Resultate:

I. Alkoholische Lösung (dunkelrot).

1. Tierkohle schlägt den Bitterstoff selbst in konzentrierter Lösung nur teilweise nieder, entfärbt wenig

und giebt an Alkohol leicht, an Wasser schwerer die aufgenommenen Anteile wieder ab.

2. Mit neutralem Bleiacetat versetzt und mit Natriumsulfatlösung behandelt, wird durch das entstandene Bleisulfat wenig gefällt und die Flüssigkeit kaum entfärbt.

3. Mit frischgefälltem Bleihydroxyd behandelt werden aus konzentrierter Lösung reichlich bitterstoffhaltige Körper niedergeschlagen. Der Niederschlag giebt, mehreremals mit Alkohol oder Wasser in der Wärme behandelt, an diese Lösungsmittel fast alles andere wieder ab.

4. Basisches Bleicarbonat bewirkt nur geringe Fällung.

5. u. 6. Zinkoxyd und Baryumcarbonat in feingeschlämmtem Zustand eignen sich nicht vorteilhaft als Fällungsmittel, indes ist der aus dem Niederschlag gewonnene Bitterstoff von gleicher Reinheit, wie der durch Behandlung mit Bleihydroxyd erhaltene.

2. Wässrige Lösung (rötlichgelb).

1. Tierkohle schlägt verhältnismässig wenig nieder, entfärbt indes gut und kann durch wiederholtes Ausziehen mit heissem Wasser und Alkohol vollkommen entbittert werden.

2. Mit neutralem Bleiacetat und Natriumsulfat giebt die Bleisulfatfällung keine brauchbaren Resultate, da die wässrige Lösung zu wenig konzentriert werden kann.

3. Frischgefälltes Bleihydroxyd zeigte sich auch hier als ein ausgezeichnetes Fällungsmittel.

4. Basisches Bleicarbonat	geben in wässriger
5. Zinkoxyd	Lösung zu wenig
6. Baryumcarbonat	Ausbeute.

Das aus den verschiedenen Niederschlägen durch Extrahieren mittelst Alkohol oder Wasser gewonnene Produkt ergab nach dem Verdunsten ein gelbes bis rötlichgelbes Harz von ausserordentlich bitterem Geschmack, meist noch durch die als Fällungsmittel verwendeten Metallverbindungen, sowie stets durch Spuren von Pflanzensäuren, die an Kali gebunden sind, verunreinigt.

Erstere Verunreinigungen wegzuschaffen bot keine Schwierigkeit, letztere dagegen gingen selbst in absolutem Alkohol über und fanden sich im weiteren Verlauf der Darstellung in dem durch Äther aus seiner konzentrierten alkoholischen Lösung niedergeschlagenen Bitterstoffkörper vor. — Die verschiedenartigsten und sorgfältig ausgeführten Versuche, das sogenannte Colocynthin durch Verdunsten aus seinen Lösungsmitteln (Alkohol, Aceton, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Fettsäureestern u. s. f.) in krystallinischer Form zu erhalten, blieben ohne Erfolg. Stets blieb als Rückstand eine durchsichtige, gelbe, harzartige Masse von muscheligem Bruch zurück.

Jedesmal wo sich krystallinische Formen zeigten, erhielt ich beim Verbrennen einen, wenn auch ganz unbedeutenden, alkalisch reagierenden Rückstand, so dass mit Sicherheit angenommen werden darf, diese Krystallisationserscheinungen werden nur durch einen grösseren oder geringeren Gehalt an Salzen veranlasst. Es ist auch mir gelungen, nach Art des Walzschen Verfahrens, aus absolutem Alkohol bei sehr langsamer Verdunstung derartige Krystallkörper zu erhalten, doch zeigten sie stets die oben angeführten Schatten-

seiten, weshalb eine Elementaranalyse ausgeschlossen war. Das eine Mal waren die von mir isolierten Krystallformen gelbe, büschelförmig gruppierte, stark bitter schmeckende Nadeln, das andere Mal zeigten sich unter dem Mikroskop mehr lanzettliche Flächen.

Nachdem ich durch diese und andere Versuche über die geeignetsten Methoden der Isolierung und Reinigung des Colocynthins einen Überblick gewonnen, lag eine Kombination von Kohle und Bleihydroxyd für die Herstellung dieses Körpers nahe.

Ich ging nunmehr in folgender Weise vor:

Die grössere Hälfte des alkoholischen Extrakts, etwa 1 Kilo, wurde in 90 % kaltem Alkohol gelöst. Dabei blieb ein kleiner Rückstand übrig, der an Äther und Petroleumäther wenig abgab, leicht dagegen in der Wärme von Wasser aufgenommen wurde. — Diese alkoholische Lösung wurde nach der Filtration möglichst konzentriert, d. h. bis zu dem Punkte, wo Ausscheidungen harziger Natur einzutreten beginnen. Jetzt vermischte man die auf 25 bis 30° erwärmte Flüssigkeit unter stetem Umschütteln langsam mit dem 6 bis 8fachen Volumen Äther. Dadurch wurde der weitaus grösste Teil des Bitterstoffs in anfangs weissen, bald sich dunkler färbenden Flocken ausgeschieden, die sich rasch zu Boden setzten und zu einer graubraunen Harzmasse zusammenballten. Im Äther bleiben noch etwaige Verunreinigungen, wie Chlorophyll, Fette u. s. f. zurück. Der ausgeschiedene Körper löste sich ausserordentlich leicht in Alkohol und wurde in der oben beschriebenen Weise wiederholt durch Äther gereinigt. Dann nahm man ihn in absolutem Alkohol auf, dampfte zur Verjagung des Äthers ein und löste wiederum in Alkohol. Nunmehr wurde filtriert und unter Zusatz einer hinreichenden Menge

frisch geglühter Tierkohle, auf dem Dampfbade eingedampft. Mit dem Moment, wo die Masse eine syrupartige Konsistenz anzunehmen beginnt, setzt man frisch gefälltes Bleihydroxyd zu, verteilt letzteres gleichmässig und dampft unter Umrühren zur Trockene, um so eine möglichst innige Berührung von Kohle und Blei mit dem Bitterstoffkörper zu erreichen.

Nun wird das Ganze zu einem feinen Pulver gerieben, das so lange mit heissem Wasser extrahiert wird, als noch Bitterstoff in Lösung geht. Die verschiedenen Auszüge werden vereinigt und nach dem Filtrieren so weit eingedampft, dass die aufgenommenen Stoffe noch genügend in Lösung bleiben.

Aus der erkalteten Flüssigkeit fällt man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Blei, filtriert und konzentriert wieder und entfernt schliesslich den Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure. Etwa noch ausgeschiedener Schwefel wurde aus der Flüssigkeit entfernt und das klare Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Bei fortschreitender Konzentration schied sich allmählich eine in der Wärme wachsartige, in der Kälte harzige, gelbe Masse aus, die ich anfangs für einen bitterstoffhaltigen Körper hielt. Eine herausgenommene Probe löste sich indes weder in kaltem, noch heissem Wasser, besass auch nach genügendem Auswaschen durchaus keinen bitteren Geschmack. In Alkohol und zum kleinen Teil auch in Äther trat schon bei gewöhnlicher Temperatur Lösung ein. Offenbar liegt hier eine Art von Inversion vor. Auch die Elementaranalyse ergab eine auffallende Übereinstimmung mit dem Spaltungsrückstand des Bitterstoffs, dem „Colocynthin“ nach Walz, cfr. pag. 34. Ferner berechtigen die Löslichkeitsverhältnisse in Alkohol und Äther zu dieser Annahme.

Elementaranalyse des beim Eindampfen der Bitterstofflösung ausgeschiedenen Harzkörpers:

I. angewandte Substanz 0,358 ergab an:
$CO_2 = 0{,}917$; $H_2O = 0{,}2725$

II. angewandte Substanz 0,323 ergab an:
$CO_2 = 0{,}8257$; $H_2O = 0{,}2425$

in Prozenten:	C.	H.	O.
No. I.	69,83 %	8,45 %	21,78 %
No. II.	69,72 %	8,34 %	21,94 %

ergiebt im Mittel C = 69,78 % H = 8,39 O = 21,86
dividiert d. d. Atomgew. C = 5.815 H = 8.39 O = 1.37
führt zu der Formel: **C 58 H 84 O 14.**

Bei weiterem Eindampfen hörten diese Ausscheidungen auf und die abermals filtrierte Flüssigkeit blieb bis zum Schluss der Konzentration vollkommen klar. Das Eindampfen setzte man soweit fort, bis eine herausgenommene Probe nach dem Erkalten erstarrte. Die noch dickflüssige Masse wird auf einen Bisquit-Teller in dünner Schicht aufgetragen und im Exsikkator unter der Luftpumpe getrocknet.

Die so erhaltene wasserfreie, auf dem Bruche gelbe, an der Oberfläche orangerote, Fehlingsche Lösung reduzierende Masse wurde zunächst in absolutem Alkohol aufgenommen. Dadurch bleiben anorganische Salze, mit Ausnahme geringer Spuren von Alkaliverbindungen, die sich beim Verbrennen der Substanz immer noch nachweisen liessen, ungelöst zurück. Von einem Herausschaffen dieser letzteren durch Äther-Alkohol oder Aceton und andere Lösungsmittel musste abgesehen werden, da einerseits schon ein geringer Prozentgehalt an Äther das Lösungsvermögen des Alkohols nahezu aufhob, andererseits Aceton, Acetessigester u. s. w. nicht ohne Einwirkung auf den Körper zu sein schienen;

wenigstens hatten verschiedene in dieser Richtung angestellte Versuche eine Veränderung der Farbe und grössere Hygroscopizität zur Folge. — Diesem Übelstand kam indes eine nicht uninteressante Thatsache zur Hilfe. Bei allmählichem Verdünnen der möglichst konzentrierten alkoholischen Lösung mit einer weiteren Menge Alkohols fiel mir auf, dass flockige Ausscheidungen eintraten, die sich in grösserer Verdünnung wieder in der Flüssigkeit lösten. Auf dem Filter gesammelt, wurde dieser Niederschlag ausserordentlich leicht von Wasser aufgenommen. Nach dem Verdunsten und Glühen dieser Lösung blieb ein reichlicher, stark alkalisch reagierender Rückstand zurück. Die ursprüngliche, so behandelte Lösung dagegen, ergab jetzt, zur Trockene eingedampft, einen beim Glühen ohne Rückstand verbrennenden Körper. Diese Thatsache wurde bei der weiteren Reinigungsarbeit verwertet.

Die gemeinsame alkoholische Lösung, welche, versuchsweise mit Kohle behandelt, nicht weiter entfärbt werden konnte, dampfte man bis zur Syrupdicke ein, setzte nun nach dem Erkalten vorsichtig so lange Alkohol zu, als noch Ausscheidungen eintraten, sammelte letztere, nahm sie in Wasser auf, entfärbte mit Kohle und erhielt nach dem Verdunsten eine rein weisse, wohlausgebildete hygroscopische Salzmasse (circa 2 Gramm).

Die weitere Untersuchung derselben ergab folgende Resultate:

Schon das starke Aufblähen der Salze beim Erhitzen auf Platin, der geringe Rückstand beim Glühen, der Estergeruch beim Zersetzen der Salze mittelst Schwefelsäure in alkoholischer Lösung, sowie der Nachweis von Kali als Base, stellte fest, dass man es im

Wesentlichen mit anorganischen Säuren, gebunden an jenes Alkali, zu thun hatte. Abgesehen von geringen Spuren salpetersauren Salzes konnten keine Mineralsäuren nachgewiesen werden. Bei der Prüfung auf organische Säuren versetzte man zunächst die wässrige Lösung mit frischbereitetem Kalkwasser und Chlorcalcium bis zur alkalischen Reaktion. Die eingetretene Fällung löste sich vollkommen in kalter Kalilauge. Oxalsäure war somit keine vorhanden, wohl aber Weinsäure, die sowohl durch Kochen der alkalischen Lösung gallartig gefällt, wie auch als Weinstein nachgewiesen wurde. Das nach Zusatz von $CaCl_2$ und $Ca(OH)_2$ erhaltene Filtrat zum Kochen erhitzt, schied flockigen Niederschlag aus, der in kaltem Wasser gelöst mit oxalsaurem Ammon keine Reaktion auf Kalk lieferte. Dass Citronensäure vorhanden, wurde noch durch die Löslichkeit desselben in Kupferchlorid festgestellt. Apfelsäure wurde durch Fällung ihres Kalksalzes mittelst Alkohol aus der konzentrierten, von Weinsäure und Citronensäure befreiten Lösung nachgewiesen und Spaltung desselben durch schmelzendes Alkali unter Wasserstoffentwicklung in Essigsäure und Oxalsäure. Aromatische Säuren konnten nicht nachgewiesen werden.

Die in dieser Weise von Salzen organischer und anorganischer Natur befreite alkoholische Lösung wurde jetzt möglichst rasch eingedampft und unter Luftabschluss der weiteren Verdunstung überlassen.

Als wasserentziehendes Mittel bewährte sich Phosphorpentachlorid besser als Schwefelsäure. Der so erhaltene, den Bitterstoff zusammensetzende Körper besitzt colophoniumähnliches Aussehen, verändert sich in trockener Luft nicht, schmeckt ausserordentlich bitter, verbrennt mit russender Flamme ohne Rück-

stand, reduziert Fehlingsche Lösung schon bei gelindem Erwärmen, wird von Alkohol und Wasser leicht aufgenommen, und verhält sich gegenüber den anderen Lösungsmitteln in der schon bei Abhandlung des ätherischen Auszugs beschriebenen Weise. Mit den bekannteren Alkaloïdreagentien treten in der neutralen, wässrigen, orangerot gefärbten Lösung folgende Reaktionen ein:

I. Jodjodkalium.	II. Fröhdes Reag.	III. Erdmanns Reag.
keine Fällung aber Rotfärbung.	citrongelbe Fällung.	

IV. Phosphormolybdänsaures Natron	und	V. Wismuthjodidjodkalium.
unbedeutende Trübung, mehr braungelbe Farbveränderung.		

VI. Hg-jodidjodkalium.	VII. Gerbsäure
Lösung bleibt klar.	starke Ausscheidungen gelb-weisser Flocken.

Die trockene Substanz wurde durch konzentrierte H_2SO_4 allmählich rot, durch Fröhdes Reag. allmählich kirschrot und durch Erdmanns Reag. braunrot gefärbt.

Die Elementaranalyse des im Wasserstoffstrom bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrockneten, stickstofffreien Körpers ergab folgende Resultate:

I. 0,3125 Substanz lieferten 0,669 CO_2 und 0,1985 H_2O
II. 0,2470 „ „ 0,5317 CO_2 und 0,1548 H_2O

also in Prozenten:	I.	II.
	C. 58,4 %	58,72 %
	H. 7,04 %	6,96 %
	O. 34,56 %	34,32 %

im Mittel: C 58,56 % H 7 % O 34,44 %

Dividiert durch die Atomgewichtszahlen:

C.	H.	O.
4,88	7	2,15

ergiebt als genaueste Formel: (20fach!)

C 98 H 140 O 43.

Wie schon früher betont, tritt bei Behandlung der wässrigen Lösung des Bitterstoffs mit verdünnten Säuren eine Spaltung des Körpers in Zucker und ein amorphes, Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierendes Harz ein. Eine wässrige Lösung von ca. 10 Gramm des feinzerriebenen Bitterstoffs wurde daher mit 5 % H_2SO_4 versetzt, der Destillation unterworfen und das Destillat, in welchem sich flüchtige, aromatisch-riechende Stoffe bemerkbar machten, unter Wasser aufgefangen. Während dieser Invertierungsarbeit traten in der Bitterstofflösung allmählich flockige Ausscheidungen ein, die sich in kompakten Massen zu Boden setzten. Nach mehrstündigem Kochen mit verdünnter H_2SO_4, wobei man Sorge zu tragen hat, dass letztere bei der Destillation keine zu starke Konzentration annimmt, trennt man die klare, gelbe, zuckerhaltige Flüssigkeit vom Spaltungskörper und behandelt diesen noch so lange mit 5 %iger Schwefelsäure, bis Fehlingsche Lösung keine Reduktion mehr erleidet.

Das bei dieser Arbeit erhaltene flüchtige Destillat zeigte sauere Reaktion. Mit kohlensaurem Natron neutralisiert und eingedampft erhielt man einen gut

krystallisierten Rückstand, den die Analyse als essigsaures Salz feststellte. Ameisensäure war nicht nachzuweisen, auch blieben Reaktionen auf aromatische Körper (Phenole, aromatische Aldehyde und Säuren) ohne bestimmte Resultate. Die Prüfung mit Eisenchlorid wurde durch die Anwesenheit von Essigsäure stets beeinträchtigt. Fuchsinschwefligesäure und ammoniakalische Silberlösung gaben keine Reaktionen, so dass mit Sicherheit angenommen werden darf, dass bei der Spaltung des Bitterstoffs keine flüchtigen aldehyd- oder ketonartige Körper entstehen.

Um den bei der Spaltung des Bitterstoffs in Lösung gegangenen Zucker näher zu charakterisieren, neutralisierte man die H_2SO_4-haltige Flüssigkeit mit Barytwasser, konzentrierte, entfernte die letzten Spuren Baryts durch Einleiten von Kohlensäure und versetzte das klare Filtrat mit einer Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin = auf 1 Teil Kohlenhydrat,
2 „ salzs. Phenylhydrazin,
3 „ essigs. Natron,
in 40 „ Wasser gelöst!

Schon nach kurzer Zeit schieden sich wohl ausgebildete Krystallblättchen ab, die aus Alkohol umkrystallisiert und getrocknet einen Schmelzpunkt von 205° zeigten. Die vorliegende Zuckerart ist also in die Phenylglucosazon-Gruppe zu nehmen.

Eine in oben beschriebener Weise vorgenommene quantitative Zuckerbestimmung des Bitterstoffs ergab nach Allihnscher Methode folgende Resultate:

I. Zur Behandlung mit verdünnten Säuren verwendete Bitterstoffsubstanz = 0,301

ergab reduziertes Kupfer: 0,1905
entspricht Dextrose: 0,097725

auf angewandte Substanz berechnet ergiebt der Bitterstoff bei seiner Spaltung = 32,4 % Zucker.

II. Verwendeter Bitterstoff = 0.2465
ergab reduziertes Kupfer: 0,1535
entspricht Dextrose: 0,07835
ergiebt an Zucker: 31,8 %

mittlerer Wert an Zucker demnach: 32,1 %

Über die Eigenschaften des nach früheren Arbeiten mit dem Namen „Colocyntheïn" bezeichneten Inversionsrückstandes ist hervorzuheben, dass er vollkommen geschmack- und geruchlos ist, harzigen Charakter besitzt, von Wasser nicht, dagegen von Alkohol und Äther vollkommen gelöst wird und aus diesen Lösungen ebenso wenig, wie der mit „Colocynthin" bezeichnete Bitterstoff krystallinisch erhalten werden kann, sondern stets als graue, weisse, amorphe Masse zurückbleibt, die sich nach dem Trocknen leicht zu einem luftbeständigem Pulver zerreiben lässt.

Der im CO_2-Strom bis zum konstanten Gewicht getrocknete Körper lieferte bei der Elementaranalyse folgende Zahlen:

I. angew. Subst. = 0.361 ergab 0.8975 CO_2 u. 0.2655 H_2O
II. „ „ = 0,3925 „ 1.012 „ „ 0.28425 „

in Prozenten:	C.	H.	O.
I.	67,81	8,15	24,04
II.	67,772	8,045	24,183

im Mittel: C 67,79 H 8,098 O 24,1
dividiert durch die Atomgewichtszahlen:
C 5,65 H 8,01 O 1,51

ergiebt als einfachste Formel für den Spaltungskörper:

C 57 H 80 O 15.

Versuche diesen Spaltungskörper mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat zu acetylieren, hatten wenig Erfolg; dagegen vollzog sich die Einwirkung von Acetylchlorid in glatter Weise.

Ein Teil der über Schwefelsäure getrockneten Substanz wurde mit der 20fachen Menge Acetylchlorid fein zerrieben und in einem enghalsigen Kölbchen mit aufgesetztem Trichter im Wasserbad einige Zeit zum Sieden erhitzt, bis die anfangs grau-braune Farbe in eine hellere gelbe übergegangen war. Die Flüssigkeit wurde alsdann unter Umrühren in Wasser gegossen, wobei sich das Acetylderivat des sogenanten „Colocynthein" als gelblich-weisser, feiner Niederschlag absetzte. Man trennte denselben durch Filtrieren von der wässrigen Flüssigkeit, reinigte ihn aus Alkohol und trocknete ihn gut ausgewaschen bei Luftabschluss über Schwefelsäure.

Die Bestimmung der Acetylgruppen geschah in der üblichen Weise durch Verseifen einer abgewogenen Menge des trockenen Acetylderivats mit Kalilauge, Übersättigen mit Phosphorsäure, Überdestillieren der Essigsäure und Auffangen derselben in einer bestimmten Anzahl ccm Normal-Kalilauge, deren Überschuss alsdann mit Normal-Salzsäure zurücktitriert wurde.

So entsprach der Acetylgehalt von 0,375 Gramm Substanz 1,85 ccm einer Normal-Essigsäure. — Die Verbrennung des Acetylderivats ergab folgende Resultate:

No. I. angew. Subst. 0,325 lieferte 0,7828 CO_2 u. 0,2139 $_2$
No. II. „ „ 0,2835 „ 0,6820 CO_2 „ 0,19775 $_2$

entspricht in Prozenten:	C.	H.	O.
I.	65,6975	7,315	26,9875
II.	65,61	7,75	26,69
im Mittel =	C 65,7	H 7,5	O 26,8

dividiert durch die Atomgewichte:

C 5,47 H 7,5 O 1,676

ergiebt als einfachste Formel:

C 54,7 H 75 O 16,76.

Da indes der Spaltungskörper bereits ein höheres Molekulargewicht besitzt, so muss selbstverständlich die Formel des Acetylderivats höher angesetzt werden.

Wie nachfolgende Berechnung zeigen wird, liegt es nahe, diesen Wert um $^1/_4$ zu erhöhen. Damit kommt man zu der Formel C 68(5) H 93 O 21.

Diese kann theoretisch bis zu 10 Acetylgruppen enthalten: C 48(5) H 63 O 1 (O C_2 H_3 O) 10 und hätte in diesem Fall das Molekulargewicht 1245 + $^1/_2$ (= 1251). Das entsprechende Hydroxylprodukt hätte alsdann die Formel: C 48 H 63 O (OH) 10 mit einem Molekulargewicht von 825. Die Differenz zwischen den beiden Molekulargewichten ist die der Formel 10 (C_2 H_2 O) = 420 entsprechende. Vergleicht man das bei der Verbrennung gefundene Molekulargewicht des Acetylderivats mit demjenigen der Hydroxylverbindung (= 1004), also dem Spaltungskörper, so findet man, dass die Differenz nur 241 beträgt und dem Wert von 6 (C_2 H_2 O) = 252 sehr nahe kommt. Dieser Wert müsste nun auch mit dem bei der Titration des Acetylderivats gefundenen Resultat annähernd übereinstimmen.

0,375 Substanz verbrauchten 1,85 ccm N.-KOH entsprechen also 0,0777 C_2 H_2 O und 0,111 Essigsäure: 1,0 Substanz demnach an Acetyl 0,207 (bezw. 0,296 Essigsäure).

1245 . 0,207 = 257

247 : 42 = 6,1 C_2 H_2 O —

Bei dem hohen Molekulargewicht der vorliegenden Körper dürfte diese kleine Differenz wohl kaum ins

Gewicht fallen und wäre somit dem Acetylderivat die Formel C 56 H 75 O 9 (OC_2 H_3 O) 6 mit grosser Wahrscheinlichkeit zuzuerkennen.

Dass letztere Verbindung in ihrer Konstitution zu den Körpern der aromatischen Reihe gerechnet werden darf, wurde durch die Pikrinsäure-Reaktion nachgewiesen. Mit konzentrierter Salpetersäure wiederholt auf dem Dampfbad zur Trockene verdampft, dann mit heissem Wasser aufgenommen und konzentriert, giebt eine gelb gefärbte Lösung in der auf Zusatz von Leim- oder Alkaloïdlösungen gelbe Fällung eintritt, und die, auf 60° erwärmt, mit Cyankalium (konzentriert) versetzt, eine intensiv-rote Färbung von gebildetem isopurpursaurem Kalium annimmt. — Oxalsäure konnte hier nicht nachgewiesen werden, wohl aber in der in gleicher Weise mit konzentrierter Salpetersäure behandelten Bitterstofflösung, eine Reaktion, welche selbstverständlich durch den Zuckergehalt bedingt ist.

Fasst man die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Resultate kurz zusammen, so berechtigen sie zu folgenden Schlusssätzen:

1. Das Fruchtfleisch der Coloquinten enthält keine Fettsäure- oder Ölsäure-Glyceride. Die minimalen Spuren, welche nachgewiesen werden konnten, dürften auf Verunreinigungen durch Samen zurückgeführt werden.
2. Im Fruchtfleisch der Coloquinten findet sich reichlich Essigsäure und Weinsäure, sowie auch unbedeutende Mengen von Sal-

petersäure; ferner Apfelsäure und Citronensäure. Sämtliche Säuren sind an Kali gebunden.

3. Der Bitterstoff von Citrullus Colocynthis besitzt ausgesprochenen Glycosidcharakter. Bei der Behandlung mit verdünnten Säuren (H_2SO_4 u. HCl) spaltet er ausser Zucker — im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen, — noch Essigsäure und flüchtige Körper ab. Bei der Spaltung wird gleichzeitig der bittere Geschmack aufgehoben.
4. Der als Spaltungsprodukt erhaltene Zucker gehört in die Gruppe der Glycosen und ist als Dextrose anzunehmen.
5. Das „Colocynthin" besitzt eine hochmolekulare, sehr komplizierte Zusammensetzung und zersetzt sich mit Säuren und Alkalien schon in verdünntester Form.
6. Der bei der Spaltung verbliebene Rückstand besitzt Harzcharakter. Durch Acetylierung mit Acetylchlorid wurden in demselben 6 Hydroxylgruppen nachgewiesen = **C 57 H 74 O 9 (OH) 6.**
7. Im Fruchtfleisch der Coloquinten scheinen verschiedene harzartige Körper vorzuliegen, welche als Umwandlungsprodukte in mehr oder weniger vorgeschrittener Form des Bitterstoffs von ausgesprochener Glycosidnatur zu betrachten sind.